

A4

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-064216

(43)Date of publication of application : 08.03.1996

(51)Int.Cl. H01M 8/02  
 C04B 35/48  
 C30B 23/08  
 C30B 29/22  
 H01B 1/06  
 H01M 8/12  
 // C09K 3/00

(21)Application number : 06-200685

(71)Applicant : TONEN CORP

(22)Date of filing : 25.08.1994

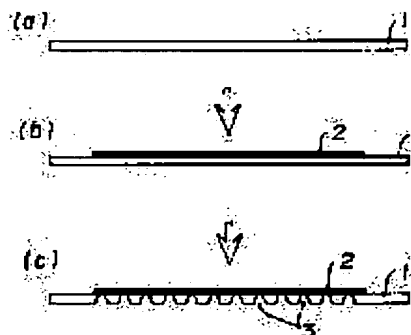
(72)Inventor : NAKAMURA OSAMU

## (54) OXYGEN ION CONDUCTOR THIN FILM AND MANUFACTURE THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a solid electrolyte for a solid electrolyte fuel cell (SOFC) by forming an oxygen ion conductor thin film with a substrate different from a film forming material and having uniformly distributed small holes and a required single crystal thin film stuck to the substrate.

CONSTITUTION: A stabilized zirconia single crystal thin film 2 of a film forming material is stuck to a substrate 1 different from the film forming material by the CVD method or the like. Uniformly distributed multiple small holes 3 are bored on the substrate 1 to form an oxygen ion conductor thin film. Since the sintering method is not used, this thin film has large strength, low electric resistance, and high gas transmission efficiency, the deterioration of the material can be reduced, and the oxygen ion conductor thin film suitable for the solid electrolyte for the SOFC is obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-64216

(43) 公開日 平成8年(1996)3月8日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	K	9444-4K		
C 0 4 B 35/48				
C 3 0 B 23/08	Z			
29/22	Z	9261-4G		
			C 0 4 B 35/ 48	B
	審査請求	未請求	請求項の数 6	OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-200685

(22) 出願日 平成6年(1994)8月25日

(71) 出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72) 発明者 中村 修

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 久保田 耕平 (外2名)

(54) 【発明の名称】 酸素イオン導電体薄膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 均一分布の多数小開口をもつ異種基板に安定化ジルコニア単結晶薄膜を被着して成るか、同異種基板、その上の安定化ジルコニア単結晶薄膜、該薄膜上の一方の電極膜及び該電極膜面と反対の面に被着された他方の電極膜から成るか、あるいは同異種基板、それに一方の電極膜を介して被着された安定化ジルコニア単結晶薄膜及び該薄膜上の他方の電極膜から成る酸素イオン導電体薄膜である。これは、異種基板上に、安定化ジルコニアの気相成長を行わせて単結晶薄膜を形成させ、次いで異種基板に多数の開口を均一に分布するようにあけることなどにより得られる。

【効果】 従来0.1mm程度もあった膜厚を1~2μmへと3桁程度きわめて大幅に薄くしうるので、電気抵抗低減、ガス透過効率向上、構成成分の物質移動の低減、材料劣化抑制効果が得られるので、酸素センサー、気相水電解材料、特に固体電解質型燃料電池用材料として好適。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 均一に分布させた多数の小開口をもつ異種基板と、それに被着された安定化ジルコニア単結晶薄膜とから成る酸素イオン導電体薄膜。

【請求項2】 均一に分布させた多数の小開口をもつ異種基板と、それに被着された安定化ジルコニア単結晶薄膜と、安定化ジルコニア単結晶薄膜上に被着された一方の電極膜と、該電極膜面と反対の面に被着された他方の電極膜とから成る酸素イオン導電体薄膜。

【請求項3】 均一に分布させた多数の小開口をもつ異種基板と、それに一方の電極膜を介して被着された安定化ジルコニア単結晶薄膜と、安定化ジルコニア単結晶薄膜上に被着された他方の電極膜とから成る酸素イオン導電体薄膜。

【請求項4】 異種基板上に、安定化ジルコニアの気相成長を行わせて単結晶薄膜を形成させ、次いで異種基板に多数の開口を均一に分布するようにあけることを特徴とする請求項1記載の酸素イオン導電体薄膜の製造方法。

【請求項5】 異種基板上に、安定化ジルコニアの気相成長を行わせて単結晶薄膜を形成させ、次いで異種基板に多数の開口を均一に分布するようにあける工程と単結晶薄膜上に一方の電極を成膜させる工程とを任意の順序で行ったのち、異種基板側に他方の電極を成膜させることを特徴とする請求項2記載の酸素イオン導電体薄膜の製造方法。

【請求項6】 異種基板上に、一方の電極形成性物質の気相成長及び安定化ジルコニアの気相成長をそれぞれ順次行わせて単結晶薄膜を形成させ、次いで異種基板に多数の開口を均一に分布するようにあける工程と単結晶薄膜上に他方の電極を成膜させる工程とを任意の順序で行うことを特徴とする請求項3記載の酸素イオン導電体薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体電解質型燃料電池、高温気相水電解材料、酸素センサーなどに利用可能な新規な酸素イオン導電体薄膜及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】カルシアやイットリウムが混入された安定化ジルコニアは、高温での高い酸素イオン導電度と優れた強度を有する酸素イオン導電体として知られており、固体電解質型燃料電池（以下SOFCという）用の固体電解質などへの応用研究が広く進められている。

【0003】この安定化ジルコニア酸素イオン導電体の応用として重要であるSOFC用固体電解質を例にとると、その製造工程においては、先ず一般的なセラミックスプロセスを利用して安定化ジルコニア多結晶薄板を製造し、次いでその両面に燃料極、空気極となる酸化ニッ

2

ケルやSr混入型ランタンマンガン複合酸化物などの電極を形成するのが一般的である。

【0004】その際のセラミックスプロセスは、通常、適量量のカルシア又はイットリウムを含有するジルコニア微細粉末を用意し、これを用いてドクターブレード法又は粉末プレス法などで未焼成のグリーンシートを作成し、次いで電気炉中で1000℃以上の高温で焼成することによるが、このような焼結法で得られる安定化ジルコニア多結晶薄板については、自立するとともに、電池作製工程に十分耐えうる機械的強度が要求され、そのため厚さは少なくとも0.1mm程度とすることが必要であった。

【0005】このセラミックスプロセスの最大の問題点は、低導電率の安定化ジルコニアしか得られないことである。このような安定化ジルコニアを電解質としたSOFCについて、導電率を向上させ、燃料電池の直列抵抗成分を低下させるには作動温度を上昇させねばならない。そのため、燃料電池の構成部材が耐えられる限界領域付近の1000℃程度の高温での作動を要し、それでも電解質部分の直列抵抗成分が燃料電池効率を最も低下させているのが現状である。つまり、安定化ジルコニア多結晶薄板を利用するSOFCでは、作動効率を上げるためには作動温度を極限付近まで上昇させねばならないが、そうすると電池寿命が短くなるのを免れないし、また寿命を重視すると作動効率が低下してしまうという問題点がある。

【0006】一方、上記のようなセラミックスプロセスで得た多結晶薄板を用いた場合の問題点を回避するため、薄膜プロセスで安定化ジルコニア薄膜を形成し、導電率の低さを膜厚の薄さで補い、燃料電池の直列抵抗成分を低下させようとする試みもある。例えば、多孔質アルミナ基板上にプラズマ溶射法やCVD法などの薄膜作製手段を利用して安定化ジルコニア薄膜を析出させ、燃料極薄膜と空気極薄膜も同様に積層した薄膜をSOFCに利用しようとするものである。

【0007】しかしながら、このものにも次のような幾つかの問題点がある。先ず第一に、基板上に成長させる電極薄膜や固体電解質薄膜中にピンホールを生じさせず均質に保つためには、多孔質アルミナ基板は比較的緻密で細孔径も小さくすることが必要であるが、そうすると多孔質アルミナ基板中のガス透過が阻害されて高い燃料電池作動効率は得られないし、またガス透過に問題のない十分大きな孔径をもつ多孔質アルミナ基板を用いるとピンホールのない均質な薄膜を形成するには膜厚を十分大きくする必要があり、やはり燃料電池作動効率を低下させてしまう。

【0008】第二の問題点は、多孔質アルミナ基板上に成膜された安定化ジルコニア薄膜は多結晶体であることである。燃料電池の作動時には安定化ジルコニア薄膜中で酸素イオンの移動があり、このような物質移動現象は

50

アトミックマイグレーションと呼ばれる現象の範疇に属し、必然的に材料の変形、破壊をもたらすものである。ICアルミ配線の破壊現象（これは伝導電子の移動によるためエレクトロマイグレーションと呼ばれる現象の範疇に属する）の例では材料破壊は粒界から進行することが知られているが、燃料電池作動時の安定化ジルコニア薄膜においてもアトミックマイグレーションにより同様に粒界から材料変形、破壊が進行することが十分予想でき、このような安定化ジルコニア薄膜の材料破壊は、膜厚が小さいほど深刻となり薄膜型SOFCの実現に対し大きな制約要因であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来の酸素イオン導電体薄膜の有する欠点を克服し、電気抵抗を低減し、ガス透過効率を高め、しかも材料劣化を低減する酸素イオン導電体薄膜を提供することを目的としてなされたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい特性を有する酸素イオン導電体薄膜を開発するために鋭意研究を重ねた結果、成膜材料として安定化ジルコニアを用いるとともに基板としてこの成膜材料とは異なる材質の異種基板を用い、基板上に成膜材料の安定化ジルコニアを気相成長により成膜させて単結晶薄膜を形成させ、次いで異種基板に均一分布の多数の小開口を開設することにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0011】すなわち、本発明は、均一に分布させた多数の小開口をもつ異種基板とそれに被着された安定化ジルコニア単結晶薄膜とから成る酸素イオン導電体薄膜、あるいは均一に分布させた多数の小開口をもつ異種基板と、それに被着された安定化ジルコニア単結晶薄膜と、安定化ジルコニア単結晶薄膜上に被着された一方の電極膜と、該電極膜面と反対の面に被着された他方の電極膜とから成る酸素イオン導電体薄膜、あるいは均一に分布させた多数の小開口をもつ異種基板と、それに一方の電極膜を介して被着された安定化ジルコニア単結晶薄膜と、安定化ジルコニア単結晶薄膜上に被着された他方の電極膜とから成る酸素イオン導電体薄膜を提供するものである。

【0012】本発明の酸素イオン導電体薄膜は、異種基板上に、安定化ジルコニアの気相成長を行わせて単結晶薄膜を形成させ、次いで異種基板に多数の開口を均一に分布するようにあけるか、あるいは異種基板上に、安定化ジルコニアの気相成長を行わせて単結晶薄膜を形成させ、次いで異種基板に多数の開口を均一に分布するようにあける工程と単結晶薄膜上に一方の電極を成膜させる工程とを任意の順序で行ったのち、異種基板側に他方の電極を成膜させるか、あるいは異種基板上に、一方の電極形成性物質の気相成長及び安定化ジルコニアの気相成

長をそれぞれ順次行わせて単結晶薄膜を形成させ、次いで異種基板に多数の開口を均一に分布するようにあける工程と単結晶薄膜上に他方の電極を成膜させる工程とを任意の順序で行うことによって製造することができる。

【0013】本発明においては、安定化ジルコニア単結晶薄膜は、異種基板上又は場合により後述のように形成させた電極膜上に安定化ジルコニアを気相より成長させることによって形成させることができ、場合によりそれと異種基板との間に介在させる一方の電極膜は、異種基板上に該電極形成性物質を気相より成長させることによって形成させることができる。

【0014】この気相成長法としては、従来公知の薄膜形成方法、例えば電子ビーム蒸着法などの蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法などのCVD法、レーザー・アブレーション法などを適用することができる。

【0015】本発明において、異種基板としては、安定化ジルコニアとは異なる材質の異種基板が用いられる。この異種基板の材質としては、シリコンが挙げられる。

【0016】本発明において、異種基板としてシリコン基板を用い、該基板上に安定化ジルコニア単結晶薄膜を形成させる場合について、さらに詳述する。すなわち、近年の半導体エレクトロニクスと超伝導エレクトロニクスを融合する試みとしてシリコン基板上に高温超伝導薄膜を作製することが知られ、その際の緩衝膜として単結晶安定化ジルコニア薄膜が検討されており、その研究結果として、600℃程度以上の基板温度で基板上に安定化ジルコニア薄膜をヘテロエピタキシャル成長させて得た単結晶薄膜は広い組成範囲（ $(Y_2O_3)_{x/2}(ZrO_2)_{1-x}$ なる組成式において、 $0.05 < x < 0.3$ ）で正方晶構造の安定化ジルコニアとなることが明らかとなっているが、本発明においてもこれを応用することができる。

【0017】また、シリコン基板上のエピタキシャル安定化ジルコニア薄膜の作製は、レーザー・アブレーション法〔[1] D. K. Fork, D. B. Fennel, G. A. N. Connell, J. M. Phillips, and T. H. Geballe, Appl. Phys. Lett., vol. 57, p. 1137 (1990); [2] P. Tiwari, S. M. Kanetkar, S. Sharan, and J. Narayan, Appl. Phys. Lett., vol. 57, p. 1578 (1990)〕、プラズマCVD法〔H. Holzschuh, and H. Suh, Appl. Phys. Lett., vol. 59, p. 470 (1991)〕、電子ビーム蒸着法〔A. Bardal, M. Zwenger, O. Eibl, J. Wecker, and Th. Matthee, Appl. Phys. Lett., vol. 61, p. 1243 (1992)〕などの薄膜化方法を用いて行われる。

【0018】シリコン基板表面は通常アモルファス構造

5

の自然酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) で覆われており、安定化ジルコニア薄膜のヘテロエピタキシャル成長を実現するには自然酸化膜を除去する必要がある。一般には自然酸化膜の除去はフッ酸の5~10%水溶液中に浸漬するか、薄膜成長直前に真空装置中高温・高真空でアニーリングすることにより行われる。自然酸化膜の除去が十分でなかったり、または薄膜成形条件が最適化されないと単結晶膜は得られず、ランダム配向の多結晶膜となったり、優先配向は観測されても完全な単結晶膜にはならない。十分最適化された条件では、シリコンの(100)配向基板上には安定化ジルコニアの(100)配向膜が、シリコンの(111)配向基板上には安定化ジルコニアの(111)配向膜を成長させることができる。

【0019】次に、本発明においては、このように安定化ジルコニア単結晶薄膜を被着させた異種基板に、多数の小開口を均一に分布するようにあけることが必要である。異種基板に開口をあけるには特に制限はないが、例えば湿式エッチング法などが用いられる。先ず、湿式エッチング法については、1970年以降、シリコンの異方性エッチング技術が進展し、シリコンを電子材料に留まらず微細加工が可能な構造材料として利用する道を開き、これまで種々のセンサーやインクジェットプリンター用ノズルなどが開発された〔[1] E. Bassous, IEEE Trans. Electron Devices, ED-25, 1178 (1978); [2] K. E. Petersen, Proceedings of the IEEE, vol. 70, p. 420 (1982)〕。

【0020】エッチング法に用いられる種々のシリコンエッチング液は、エッチング速度がシリコン面方位に関わらず一定である等方性エッチング液と、エッチング速度がシリコン面方位に大きく依存する異方性エッチング液に大別できる。異方性エッチング液としては水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウム水溶液に必要に応じてイソプロピルアルコールを添加した系、あるいはピロカテコール、エチレンジアミンと水より成る系が代表的である。これら異方性エッチング液はシリコンの(100)面に対するエッチング速度が(111)面に対するエッチング速度より数十倍から数百倍も大きいなど極めて異方的で、最もエッチング速度の遅い(111)面が表面に残存するようにシリコン基板の溶解が起こる。また、熱酸化やCVDなどの方法で容易にシリコン上に製膜でき、またフォトリソグラフィ技術で簡単にパターンを形成するシリコン酸化膜やシリコン窒化膜に対するエッチング速度は数桁小さく、これらの膜をマスクとして利用することで所望のパターンでシリコン基板のエッチングを行うことができる。

【0021】本発明においてシリコン基板上に製膜された安定化ジルコニアは、上記いずれの異方性エッチング液(水酸化カリウム・イソプロパノール系、またはエチ

6

レンジアミン・ピロカテコール系)に対しても非常に安定であり、シリコン基板がエッチングで除去された部位には安定化ジルコニア薄膜の自立膜が残される。

【0022】このようにして作製された、エッチングで一部溶解除去されたシリコン基板を支持体とする安定化ジルコニア自立薄膜を用いて固体電解質型燃料電池用単電池とするには、該薄膜の片面にアノードを、他面にカソードを作製するのが効率的である。これらの電極の作製は、該薄膜の各面にそれぞれこれらの電極として作用する材料を薄膜状に積層することにより行われる。一般的には、アノードには $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.05\sim0.4$ )、 $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{CoO}_3$  ( $y=0\sim0.4$ )などのペロブスカイト材料が、カソードには $\text{Ni}$ 、 $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$ サーメット、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Pt}$ などの材料が用いられる。

【0023】図1に、本発明の酸素イオン導電体薄膜の1例及びそれを単電池として用いたSOFCの1例の製造工程概略図を示す。

【0024】すなわち、先ず、単結晶シリコン基板1の片面上に、電子ビーム蒸着、スパッタリングなどにより $\text{CeO}_2$ 燃料電極、イットリア安定化ジルコニア(以下YSZという)固体電解質、 $\text{Sr}$ 混入型ランタンマンガン複合酸化物(以下、 $\text{LaMnO}_3:\text{Sr}$ と略す)空気電極を各薄膜状に順次積層させて、アノード/安定化ジルコニア単結晶薄膜/カソード積層膜2を形成させる〔図1の(a)、(b)〕。次いで、シリコン基板の両面を常圧CVDによる酸化膜(例えば厚さ5000Å)でコーティングした後、シリコン基板裏面にフォトリソグラフィ法で図2のようなパターンを作製する。次いで、基板裏面をフッ酸溶液中に浸漬して図2における白地部分に相応する箇所の酸化膜のみを溶解除去し、フォトレジストをアッシングして除いた後、シリコン基板をエチレンジアミン・ピロカテコール・水系の異方性エッチング液中に約10時間浸漬させ、図1の(c)に示すように、シリコン基板を上記白地部分に相応する箇所においてエッチングして部分的に取り除くことにより開口3をあける。さらにフッ酸に浸漬して保護酸化膜を除く。このようにして、基板に均一に分布させた小開口に相応して自立状態の酸素イオン導電体薄膜を作製することができる。

【0025】次に、この酸素イオン導電体薄膜をSOFC用単電池として用い、スタック型燃料電池を作製する。その際に用いるセパレータ4は、図3に示すようにシリコン基板を加工して作製される。次いで、図1の(c)に示す単電池のシリコン基板の上部の周辺部分に常圧CVD法などで燐ケイ酸ガラス(phosphosilicate glass)(以下、PSGという)膜5を成膜することにより得られる、図1の(d)に示す接着性周辺部を設けた単電池と図1の(d)に示すセパレータ4とをそれぞれ複数個、図1の(e)に示すよ

うに順次積層し、両末端セバレータについては端子板を兼ねさせるようにする。

【0026】図1の(d)と図1の(e)で示される単電池下部とセバレータ上部間の導電性接着は接続面のシリコン表面を希フッ酸に浸漬して疎水処理を行った後、圧着させて電気的な導通も可能とすることによって行われる〔K. Ljungberg, A. Soderborg, S. Bengtsson, and A. Jauhiainen, J. Electrochem. Soc., vol. 141, p. 562 (1994)〕。また、単電池上部の接着性周辺部とセバレータ下部との絶縁性接着は、高温で圧着することにより行われる〔IEEE Trans. Electron Devices, ED-25 (1978)〕。さらに、単電池上部の中央部分とセバレータ下部との積層は、単電池の最上面とアノード薄膜とセバレータ下部とが電氣的に導通するように行われる。これは、上記単電池上部の接着性周辺部とセバレータ下部との絶縁性接着を行うことによる物理的接触で自動的に達成しうるが、より確実な電氣的導通を得るにはセバレータ下部のアノードとの接触部分にあらかじめ銀ペーストのような導電性ペーストなどを塗布しておくのがよい。

【0027】このようにして、単電池下部とセバレータ上部とが低界面抵抗で積層されて電氣的に接続され、セバレータ下部と単電池上部の周辺のシリコン部分とは電氣的に絶縁されるとともに、中央部分のセバレータ下部と単電池最上部のアノードとが接する箇所では低い電気抵抗値で電氣的に接続された、所望のスタック型の固体電解質型燃料電池を作製することができる。

【0028】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0029】実施例1

リンが混入された抵抗率 $0.001 \sim 0.002 \Omega \text{cm}$ の(100)配向単結晶シリコン基板(4インチ径、厚さ $0.35 \text{mm}$ )として、その両面を鏡面研磨したものを、これをダイシング・ソーで各辺が(110)方向となるように、 $5 \text{cm}$ 角の正形状に切断した。この方形物をRCA洗浄〔W. Kern外1, RCA Review, p. 187 (1970)〕、すなわち $90^\circ \text{C}$ に保った水：過酸化水素：水酸化アンモニウム=5：

1：0.05の混合溶液中10分間の浸漬処理に付したのち、5%フッ酸水溶液に1分、純水に1分浸してから取り出し、次いで窒素ガス噴射で乾燥後直ちに超高真空仕様、複数ターゲット・スパッタリング装置に搬入した。該装置の基板ホルダーに収容した正方形シリコン基板の成膜面について、その外縁部をインコネル製マスクで覆って周辺部分が成膜されないようにした。成膜面積は正方形基板の中心部分の $4 \text{cm}$ 角部分となるようにし

た。

【0030】基板温度を室温のままにして、 $10^{-7}$ トル台まで排気し、次いで $5^\circ \text{C}/\text{分}$ の加熱速度で、輻射ヒーターを用い基板温度 $850^\circ \text{C}$ まで昇温した。 $850^\circ \text{C}$ 到達時の真空度は $1.5 \times 10^{-6}$ トルであった。上記基板ホルダーを $10 \text{cm}$ 径 $\text{CeO}_2$ 焼結ターゲット上に移動させ、放電当初は基板上に成膜させないためにシャッターを閉じ、純アルゴンガスを $10$ ミリトルまで導入し、 $13.56 \text{MHz}$ の高周波電力 $100 \text{W}$ を導入して放電を開始させた。5分間の予備放電後、シャッターを開き $30$ 秒間の成膜を行い、シャッターを閉じたのち、放電を停止させた。続いてアルゴンガス分圧 $270$ ミリトル、酸素ガス分圧 $30$ ミリトル、全反応ガス圧力 $300$ ミリトルとなるようにアルゴンガスと酸素ガスを導入し、高周波電力 $300 \text{W}$ を導入し放電を開始させた。5分間の予備放電後シャッターを開き、 $20$ 分間の成膜後、シャッターを閉じて放電を終了させた。このようにして、膜厚約 $3000 \text{\AA}$ の(110)面向向 $\text{CeO}_2$ 膜を成長させた。

【0031】次に、アルゴンガス分圧 $270$ ミリトル、酸素ガス分圧 $30$ ミリトル、全反応ガス圧力 $300$ ミリトルの反応ガス圧力は変化させず、基板温度を $800^\circ \text{C}$ まで低下させ、基板ホルダーを $10 \text{cm}$ 径の、 $10 \text{mol}\%$ イットリア添加の安定化ジルコニア(以下 $10 \text{YSZ}$ という)焼結体ターゲット上に移動させ、該ターゲットに高周波電力 $300 \text{W}$ を投入して放電開始後、5分間の予備放電後シャッターを開き、3時間30分間の成膜後、シャッターを閉じて放電を終了させた。このようにして、 $\text{CeO}_2$ 膜上に(110)配向の $10 \text{YSZ}$ 薄膜を約 $2 \mu \text{m}$ 成長させた。

【0032】次に、アルゴンガス分圧 $270$ ミリトル、酸素ガス分圧 $30$ ミリトル、全反応ガス圧力 $300$ ミリトルは変化させず、基板温度を $500^\circ \text{C}$ まで低下させ、基板ホルダーを $10 \text{cm}$ 径の、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 焼結体ターゲット上に移動させ、該ターゲットに高周波電力 $300 \text{W}$ を投入して放電を開始させ、5分間の予備放電後シャッターを開き、30分間の成膜後、シャッターを閉じて放電を終了させることにより、膜厚約 $5000 \text{\AA}$ の多結晶 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 膜を成長させた。次いで反応ガス雰囲気のまま $10^\circ \text{C}/\text{分}$ の速度で室温まで冷却後、スパッタリング装置より取出した。このようにして、シリコン基板の片面上に順次単結晶 $\text{CeO}_2$ 膜、単結晶 $\text{YSZ}$ 膜、多結晶 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 膜が積層された。

【0033】次に、上記のシリコン基板両面に、常圧CVD法で約 $5000 \text{\AA}$ 厚のPSG膜( $\text{P}_2\text{O}_5$ 濃度約 $10\%$ )を析出させ、次いでシリコン基板の裏面(10YSZ膜等が積層された面の裏面)に、図2に示す均一分布状態を呈するパターンをフォトリソグラフィ法で転写し、図2の白抜き部分に相応する転写部のみをフッ酸系

エッチング液への浸漬処理により除去した。フォトレジストをアッシングして除去したのち、シリコン基板を約60℃に保ったエチレンジアミン・ピロカテコール・水（重量比8:1:1）系の異方性エッチング液中に約10時間浸漬し、図1(c)に示すように、シリコン基板を上記パターンに相応させてエッチング除去し、均一に分布させた小開口をあけ、積層薄膜が一部自立状態となるようにする。次いで、シリコン基板をフッ酸系エッチング液中に浸し、保護PSG膜を除去した。以上の工程により、酸素イオン導電体薄膜が作製された。

【0034】この酸素イオン導電体薄膜をSOFC用単電池として用い、燃料電池スタックとして積層化するためには、図3に示すセパレータを別途用意する。材料としては、燃料電池電極基板と同様、リンドープで抵抗率が0.001~0.002Ωcmの両面鏡面研磨済み

(100)配向単結晶シリコン基板(4インチ径、厚さ約5mm)を用い、これをワイヤー・ソーで各辺が(110)方向となるように、5cm角の正形状に切断し、次いでダイシング・ソーを用いて、セパレータの両面にガス通路部分を2mmの深さで切削加工した。上記燃料電池電極基板1枚と上記セパレータ2枚(以下セパレータA、セパレータBという)を用意し、以下のとおり単電池を作製し、その性能評価を行った。

【0035】まず、燃料電池電極基板の表面の外縁部約5mm幅のみ、約4μm厚のPSG膜を常圧CVD法で作製した。次いで、燃料電池電極基板の下部とセパレータAの上部を希フッ酸に約1分浸漬して酸化膜を除去して表面を疎水性とし、直ちに室温で両面を接触させ、接着を行った。次いで、セパレータBを燃料電池電極基板上に配置し、約2kgの石英製重りを上に載せた状態で、電気炉中、アルゴン雰囲気中で1000℃、約30分のアニーリングを行い、2つの接触面を完全に接着させた。以上の処理で、燃料電池電極基板とセパレータAは電気的導通を保って接着され、燃料電池電極基板とセパレータBは電気的絶縁状態で接着された。ただし、燃料電池電極基板の最表面のアノード膜とセパレータBとは物理的に接触し、電気的にも導通している。

【0036】このようにして、セパレータAを陽極、セパレータBを陰極とするクロスフロー型SOFC単電池が得られた。上記SOFC単電池は、電気炉中に設置され、700℃で純酸素と純水素をそれぞれ原料ガスとして用い、発電試験を行った。その結果、開放起電力1.05V、最大出力0.4W/cm<sup>2</sup>が得られた。

【0037】実施例2

実施例1と同じシリコン基板を用い、実施例1と同様に加工、処理を施し、複数ターゲット・スパッタリング装置に搬入した。該装置の基板ホルダーに収容した正方形シリコン基板の成膜面について、その外縁部をインコネル製マスクで覆って周辺部分が成膜されないようにした。成膜面積は正方形基板の中心部分の4cm角部分と

なるようにした。

【0038】基板温度を室温のままにして、10<sup>-7</sup>トル台まで排気し、次いで5℃/分の加熱速度で、輻射ヒーターを用い基板温度800℃まで昇温した。800℃到達時の真空度は1.2×10<sup>-6</sup>トルであった。

【0039】基板ホルダーを10cm径の10YSZ焼結体ターゲット上に移動させ、基板上成膜を行わないためのシャッターを開け、純アルゴンガスを10ミリトルまで導入し、13.56MHzの高周波電力100Wを投入して放電を開始させた。5分間の予備放電後シャッターを開き、30秒間の成膜を行い、シャッターを閉じて放電を停止させた。続いてアルゴンガス分圧270ミリトル、酸素ガス分圧30ミリトル、全反応ガス圧力300ミリトルとなるようにアルゴンガスと酸素ガスを導入し、高周波電力300Wを導入し放電を開始させた。5分間の予備放電後シャッターを開き、3時間30分間の成膜後、シャッターを閉じて放電を終了させた。このようにして、シリコン基板上に約2μm厚の(100)配向10YSZ薄膜が成膜された。

【0040】次に、アルゴンガス分圧270ミリトル、酸素ガス分圧30ミリトル、全反応ガス圧力300ミリトルの反応ガス圧力は変化させず、基板温度を500℃まで低下させ、基板ホルダーを10cm径のLa<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>焼結体ターゲット上に移動させ、該ターゲットに高周波電力300Wを投入して放電を開始させ、5分間の予備放電後シャッターを開き、30分間の成膜後、シャッターを閉じて放電を終了させた。このようにして膜厚約5000Åの多結晶La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>膜を成長させた。次いで反応ガス雰囲気のまま10℃/分の速度で室温まで冷却後、スパッタリング装置より取出した。このようにして、シリコン基板の片面上に順次単結晶YSZ膜、多結晶La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>膜が積層された。

【0041】次に、実施例1と同様に、フォトリソグラフィ法、異方性シリコンエッチング法などにより、図1(c)と類似の状態を実現した。続いて、基板裏面に電子ビーム蒸着法で、蒸着源金属Ni、蒸着雰囲気として酸素分圧1ミリトル、基板温度室温の条件下で約5000Å厚の酸化ニッケル膜を成膜した。その際には、YSZ膜などの成膜時と同様、金属製マスクで基板周辺部を覆い、中心部の約4cm×4cmの方形面のみが成膜されるようにした。

【0042】次いで、実施例1と同様のセパレータの作製、積層を行い、セパレータ板2枚と燃料電池電極基板1枚とからなるクロスフロー型SOFC単電池を作製し、実施例1と同様にして発電試験によりその性能評価を行った。その結果、開放起電力1.08V、最大出力0.6W/cm<sup>2</sup>が得られた。

【0043】

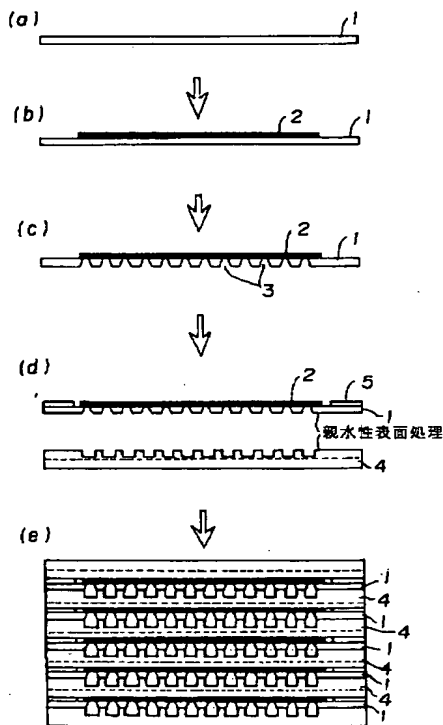
【発明の効果】本発明の酸素イオン導電体薄膜は、従来

0.1mm程度もあった膜厚を1~2 $\mu\text{m}$ へと3桁程度きわめて大幅に薄くしうるので、電気抵抗が低減され、ガス透過効率が高められ、しかも構成成分の物質移動が低減され、材料劣化を抑制しうるといふ顕著な効果を奏する。従って、本発明の酸素イオン導電体薄膜は、酸素センサー、気相水電解材料、特に固体電解質型燃料電池用材料として好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の酸素イオン導電体薄膜の1例及びそれを電極付き薄膜固体電解質として用いたSOFCの1\*10

【図1】



\* 例の製造工程概略図。

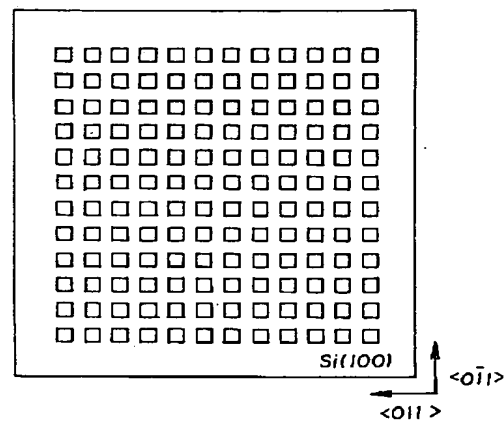
【図2】 シリコン基板パターニング図。

【図3】 セパレータの概略図。

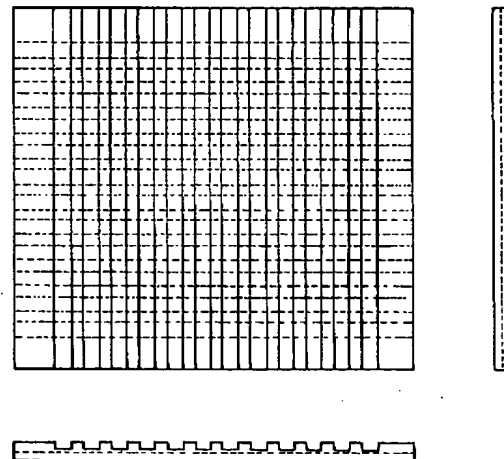
【符号の説明】

- 1 シリコン基板
- 2 アノード/安定化ジルコニア単結晶薄膜/カソード積層膜
- 3 開口
- 4 セパレータ
- 5 PSG (リンケイ酸ガラス) 膜

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 B 1/06

H 0 1 M 8/12

// C 0 9 K 3/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A

9444-4K

C